



普通高等教育“十二五”规划教材

仪器分析原理及技术

(第2版)

魏福祥 韩菊 刘宝友 著

H																
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N		
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb		
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er			
			72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi		
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf				102 No	103 Lr

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十二五”规划教材

仪器分析原理及技术

(第2版)

魏福祥 韩 菊 刘宝友 著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了目前常用的一些仪器分析方法,即红外光谱法、紫外光谱法、分子荧光光谱法、化学发光法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱法、核磁共振波谱法、电位分析法、电解分析法与库仑分析法、伏安分析法以及色谱联用技术的基本知识、方法原理、仪器组成和方法应用等方面的内容。书中介绍了每类仪器分析方法的最新进展供广大读者参考。

本书是高等院校环境科学与工业分析专业仪器分析课程的教材,也可作为化学、化工、制药、食品等相关专业仪器分析课程的教学用书,还可供厂矿企业、科研单位、从事理化检验和品质控制或品质管理工作的有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析原理及技术/魏福祥,韩菊,刘宝友著. —2版.
—北京:中国石化出版社,2011.8
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5114-1066-5

I. ①仪… II. ①魏… ②韩… ③刘… III. ①仪器分
析—高等学校—教材 IV. ①O657

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第152580号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本19.25印张477千字

2011年8月第1版 2011年8月第1次印刷

定价:40.00元

前 言

随着科学技术的发展,仪器分析的应用越来越广泛,在许多领域发挥着重要作用。仪器分析已成为现代实验化学的重要支柱,该课程在相关学科中已普遍为本科生、研究生开设。为适应环境科学专业开设仪器分析课程的需要,根据我们二十多年来开设本课程的实践和经验,编写了《仪器分析及应用》一书。本书经过几年的试用,读者反映良好。此次再版,考虑到各专业的特点,对书中内容稍作修改,删除了各章中环境科学方面的应用内容,增加了各种技术的最新进展介绍,书名更改为《仪器分析原理及技术》。

仪器分析方法包括的范围很广,编者在内容取舍时主要考虑到各专业的特点,对于涉及的仪器分析方法进行了论述。全书共分四个部分(共14章):光学分析、电化学分析、色谱分析、仪器联用技术。有关质谱分析内容,考虑到有利于介绍波谱分析,把它安排在光学分析部分,并加强了波谱分析内容。

本书在内容上系统介绍了常用仪器分析方法的基本原理、仪器结构、测试技术、特点,尽量将理论、方法、仪器和应用技术有机结合,并力图反映仪器分析的最新发展。

参加本书编写的有魏福祥(第1~10章)、韩菊(第11~13章)、刘宝友(第14章),全书由魏福祥教授通读定稿。研究生李涛同学参加了插图绘制工作。

本书在编写过程中,得到了河北科技大学环境科学与工程学院领导的大力支持,孙裕生教授通读了全书,并提出了宝贵意见,在此一并表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在错误和不足,敬请读者批评指正。

编 者
于河北科技大学

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 环境科学中的仪器分析	(1)
1.2 仪器分析的分类	(1)
1.3 仪器分析发展趋势	(2)
参考文献	(3)

一、光学分析法(波谱分析)

第2章 分子吸收光谱分析	(7)
2.1 光谱分析导论	(7)
2.1.1 光的性质	(7)
2.1.2 电磁波谱	(8)
2.1.3 分子能级与分子光谱的形成	(8)
2.2 红外吸收光谱分析(IR)	(9)
2.2.1 概述	(9)
2.2.2 红外吸收光谱分析基本原理	(10)
2.2.3 红外吸收光谱与分子结构的关系	(16)
2.2.4 影响基团频率位移的因素	(20)
2.2.5 红外分光光度计及样品制备技术	(22)
2.2.6 红外吸收光谱法的应用	(26)
2.2.7 红外光谱技术的进展	(29)
思考题与习题	(31)
2.3 紫外吸收光谱分析(UV)	(32)
2.3.1 概述	(32)
2.3.2 紫外吸收光谱分析的基本原理	(33)
2.3.3 分子结构与紫外吸收光谱	(36)
2.3.4 影响紫外吸收光谱的因素	(42)
2.3.5 紫外-可见分光光度计	(44)
2.3.6 紫外吸收光谱的应用	(46)
思考题与习题	(50)
第3章 分子发光分析	(51)
3.1 概述	(51)
3.2 分子荧光分析法	(51)
3.2.1 分子荧光的产生	(51)
3.2.2 激发光谱和发射光谱	(53)

3.2.3	荧光发射及影响因素	(53)
3.2.4	荧光分光光度计	(57)
3.2.5	荧光定量分析方法	(58)
3.2.6	荧光测定技术进展	(59)
3.3	化学发光法	(59)
3.3.1	化学发光分析的基本原理	(59)
3.3.2	化学发光反应及应用	(60)
	思考题与习题	(62)
第4章	原子光谱分析	(64)
4.1	原子发射光谱分析(AES)	(64)
4.1.1	概述	(64)
4.1.2	原子发射光谱分析基本原理	(65)
4.1.3	光谱分析仪器	(69)
4.1.4	分析方法	(77)
	思考题与习题	(80)
4.2	原子吸收光谱分析(AAS)	(80)
4.2.1	概述	(80)
4.2.2	原子吸收光谱分析的基本原理	(82)
4.2.3	原子吸收分光光度计	(85)
4.2.4	干扰及其消除方法	(88)
4.2.5	原子吸收光谱分析的实验技术	(91)
4.2.6	原子吸收光谱分析的应用和进展	(95)
	思考题与习题	(96)
第5章	核磁共振波谱分析(NMR)	(97)
5.1	概述	(97)
5.2	核磁共振基本原理	(97)
5.2.1	原子核的磁矩	(97)
5.2.2	自旋核在外加磁场中的取向数和能级	(98)
5.2.3	核的回旋	(99)
5.2.4	核跃迁与电磁辐射(核磁共振)	(99)
5.2.5	核的自旋弛豫	(100)
5.3	核磁共振波谱仪与实验方法	(101)
5.3.1	仪器原理及组成	(101)
5.3.2	样品处理	(102)
5.4	化学位移与核磁共振波谱图	(102)
5.4.1	化学位移的产生	(102)
5.4.2	化学位移表示方法	(103)
5.4.3	标准氢核	(103)
5.4.4	影响化学位移的因素	(104)
5.4.5	核磁共振图谱	(106)

5.5	各类质子的化学位移	(106)
5.6	自旋-自旋裂分与自旋-自旋偶合	(107)
5.6.1	吸收峰裂分的原因	(107)
5.6.2	偶合常数	(108)
5.6.3	低级偶合与高级偶合	(110)
5.7	图谱解析	(110)
5.8	^{13}C 核磁共振谱	(111)
5.8.1	^{13}C 的化学位移	(111)
5.8.2	偶合常数	(112)
5.8.3	^{13}C 纵向弛豫时间 T_1 的应用	(112)
5.9	核磁共振技术进展	(113)
5.9.1	固体高分辨核磁共振谱	(113)
5.9.2	核磁成像	(113)
	思考题与习题	(113)
第6章	质谱分析(MS)	(115)
6.1	概述	(115)
6.2	质谱仪及基本原理	(115)
6.2.1	质谱仪	(115)
6.2.2	质谱仪工作过程及基本原理	(119)
6.2.3	双聚焦质谱仪	(119)
6.2.4	质谱仪主要性能指标	(120)
6.2.5	质谱图	(121)
6.3	离子主要类型	(121)
6.3.1	分子离子	(121)
6.3.2	碎片离子	(122)
6.3.3	亚稳离子	(123)
6.3.4	同位素离子	(123)
6.3.5	重排离子	(124)
6.4	质谱解析及在环境科学中的应用	(124)
6.4.1	分子式的确定	(124)
6.4.2	质谱解析	(125)
6.4.3	质谱在环境科学中的应用	(127)
6.5	质谱最新进展	(129)
	思考题与习题	(129)
	参考文献	(130)

二、电化学分析法

第7章	电化学分析引言	(135)
-----	---------	-------

7.1	电化学分析的分类及应用	(135)
7.2	电化学电池	(135)
7.3	电极电位	(137)
7.3.1	电极电位的产生	(137)
7.3.2	能斯特公式	(137)
7.3.3	电极电位的测量	(138)
7.3.4	电极的极化与超电位	(139)
	思考题与习题	(140)
第8章	电位分析法与离子选择性电极	(141)
8.1	概述	(141)
8.2	电位分析装置及测量仪器	(141)
8.3	电位法测定溶液的 pH 值	(142)
8.3.1	玻璃电极的构造及原理	(142)
8.3.2	溶液 pH 值的测定	(144)
8.3.3	pH 标准溶液	(144)
8.4	离子选择性电极	(144)
8.4.1	离子选择性电极分类	(144)
8.4.2	离子选择性电极简介	(145)
8.4.3	生物传感器	(147)
8.4.4	离子敏感场效应晶体管	(151)
8.4.5	离子选择性电极的性能参数	(152)
8.5	测定离子活(浓)度的方法	(153)
8.5.1	直接电位法	(153)
8.5.2	标准曲线法	(154)
8.5.3	标准加入法	(154)
8.6	电位滴定法	(155)
	思考题与习题	(157)
第9章	电解分析法与库仑分析法	(158)
9.1	电解分析法	(158)
9.1.1	电解分析法的基本原理	(158)
9.1.2	控制电位电解分析法	(159)
9.1.3	控制电流电解分析法	(160)
9.2	库仑分析法	(161)
9.2.1	库仑分析法的基本原理	(161)
9.2.2	恒电位库仑分析法	(161)
9.2.3	恒电流库仑分析法(库仑滴定)	(162)
9.2.4	库仑滴定法的特点及应用	(163)
9.2.5	自动库仑分析法	(164)
	思考题与习题	(165)
第10章	伏安分析法	(167)

10.1	极谱分析法	(167)
10.1.1	极谱分析的基本原理	(167)
10.1.2	极谱定量分析	(169)
10.1.3	干扰电流及消除方法	(171)
10.2	现代极谱方法	(172)
10.2.1	单扫描极谱法	(172)
10.2.2	方波极谱法	(173)
10.2.3	脉冲极谱	(174)
10.2.4	溶出伏安法	(175)
10.2.5	循环伏安分析法	(176)
10.3	伏安法电极研究进展	(178)
10.3.1	超微电极	(178)
10.3.2	化学修饰电极	(178)
	思考题与习题	(179)
	参考文献	(180)

三、色谱分析

第11章	色谱分析导论	(183)
11.1	概述	(183)
11.1.1	色谱的历史	(183)
11.1.2	色谱法分类	(183)
11.1.3	色谱法发展概况	(184)
11.1.4	色谱法特点	(185)
11.2	色谱流出曲线和术语	(186)
11.2.1	色谱分离过程	(186)
11.2.2	色谱流出曲线	(186)
11.2.3	基本术语	(186)
11.3	色谱法基本理论	(187)
11.3.1	分配平衡	(187)
11.3.2	保留值及其热力学性质	(188)
11.3.3	塔板理论	(190)
11.3.4	速率理论	(192)
11.3.5	色谱分离方程	(196)
	思考题与习题	(198)
第12章	气相色谱法	(200)
12.1	概述	(200)
12.2	填充柱气相色谱仪	(200)
12.2.1	气路系统	(201)
12.2.2	进样系统	(201)

12.2.3	分离系统	(201)
12.2.4	检测系统	(201)
12.2.5	温控系统	(201)
12.2.6	记录及数据处理系统	(202)
12.3	气相色谱固定相	(202)
12.3.1	液体固定相	(202)
12.3.2	固体固定相	(207)
12.3.3	合成固定相	(207)
12.3.4	填充柱的制备	(208)
12.4	检测器	(208)
12.4.1	检测器的性能指标	(208)
12.4.2	热导池检测器	(210)
12.4.3	氢火焰离子化检测器	(211)
12.4.4	电子捕获检测器	(212)
12.4.5	火焰光度检测器	(213)
12.5	填充柱气相色谱操作条件的选择	(214)
12.5.1	固定相的选择	(214)
12.5.2	担体的选择	(214)
12.5.3	柱管的选择	(214)
12.5.4	载气及其流速的选择	(215)
12.5.5	柱温的选择	(215)
12.5.6	进样条件的选择	(215)
12.6	定性定量分析	(215)
12.6.1	定性分析	(215)
12.6.2	定量分析	(216)
12.7	开管柱气相色谱法简介	(218)
12.7.1	开管柱的类型	(218)
12.7.2	开管柱的特点	(219)
12.8	开管柱速率理论方程	(220)
12.9	开管柱气相色谱操作条件的选择	(221)
12.9.1	柱效能	(221)
12.9.2	载气线速度	(221)
12.9.3	液膜厚度	(221)
12.9.4	柱温	(221)
12.9.5	进样量	(221)
	思考题与习题	(222)
第13章	高效液相色谱法	(224)
13.1	概述	(224)
13.2	高效液相色谱基本原理	(224)
13.3	高效液相色谱仪	(226)

13.3.1	输液系统	(226)
13.3.2	进样系统	(229)
13.3.3	分离系统	(229)
13.3.4	检测系统	(230)
13.4	高效液相色谱法的类型	(234)
13.4.1	液-固吸附色谱法	(234)
13.4.2	化学键合相色谱法	(236)
13.4.3	离子对色谱法	(239)
13.4.4	离子交换色谱法	(241)
13.4.5	空间排阻色谱法	(242)
13.5	高效液相色谱方法的选择	(243)
13.5.1	色谱分离类型的选择	(243)
13.5.2	色谱分离条件的选择	(244)
13.6	高效毛细管电泳	(245)
13.6.1	毛细管电泳发展概况	(245)
13.6.2	毛细管电泳基本原理	(246)
13.6.3	毛细管电泳主要分离模式	(249)
13.6.4	毛细管电泳仪	(251)
思考题与习题		(253)
参考文献		(253)

四、仪器联用技术

第14章	色谱联用技术	(257)
14.1	色谱联用技术概述	(257)
14.1.1	色谱联用的接口技术	(257)
14.1.2	环境分析中常用色谱联用技术简介	(258)
14.2	气相色谱-质谱联用(GC-MS)	(259)
14.2.1	气相色谱-质谱联用概述	(259)
14.2.2	气相色谱-质谱联用仪器系统	(260)
14.2.3	气相色谱-质谱联用的接口技术	(261)
14.2.4	气相色谱-质谱联用中的衍生化技术	(264)
14.2.5	气相色谱-质谱联用质谱谱库和计算机检索	(265)
14.2.6	气相色谱-质谱联用技术在环境科学中的应用	(267)
14.3	液相色谱-质谱联用(LC-MS)	(267)
14.3.1	LC-MS 概述	(267)
14.3.2	LC-MS 联用的系统组成及工作原理	(268)
14.3.3	LC-MS 联用的接口技术	(268)
14.3.4	LC-MS 分析条件的选择和优化	(271)
14.3.5	样品制备	(274)

14.3.6 LC-MS 技术在环境科学中的应用	(276)
14.3.7 毛细管电泳-质谱联用技术简介(CE-MS)	(276)
14.4 色谱-傅里叶变换红外光谱	(278)
14.4.1 气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用(GC-FTIR)	(278)
14.4.2 液相色谱-傅里叶变换红外光谱联用(LC-FTIR)	(284)
14.5 其他色谱联用技术	(288)
14.5.1 色谱-原子光谱联用技术	(288)
14.5.2 ICP-MS 及色谱-ICP-MS 联用技术	(291)
14.5.3 色谱-色谱联用技术	(292)
思考题与习题	(295)
参考文献	(296)

第1章 绪 论

1.1 环境科学中的仪器分析

环境分析化学是环境化学的一个重要组成部分，是开展环境科学研究不可缺少的基础和手段。它研究环境污染物质的组成、结构、状态和含量。因此，它又是分析化学一个新的分支。环境分析化学的特点如下：它研究的对象包括大气、水体、土壤、固渣废物和生物体等；所分析的种类繁多，且形态各异，在环境中化学物质不仅本身多变，而且常常相互作用，在各环境介质中不断发生迁移、转化；进入环境中的许多组分其含量往往较低，因而环境分析所涉及的化学物质多在痕量或超痕量水平。由于这些特点使得环境分析化学应用了许多现代分析化学技术。环境分析的高要求推动了分析化学的发展。

现代分析化学的迅猛发展，也为环境分析提供了强大的支持，使它成为环境科学中最活跃、最有力的武器。仪器分析是现代分析化学的重要组成部分，其应用已渗透到工业、农业、国防等各个领域，是生命科学、环境科学、材料科学、食品科学等学科领域的重要研究手段。

仪器分析是以物质的物理或物理化学性质为基础，探求这些性质在分析过程中所产生分析信号与被分析物质组成的内在关系和规律，进而对其进行定性、定量、形态和结构分析的一类测定方法。在环境分析中，仪器分析是研究污染物的组成、结构、形态、分布、含量及其迁移转化规律等所必需的。由于这类方法通常需要使用较特殊的分析仪器，故习惯上称为“仪器分析”。与化学分析相比，仪器分析具有用样量少、测定快速、灵敏、准确和自动化程度高的显著特点，常用来测定微量、痕量组分，是分析化学的主要发展方向。特别是新的仪器分析方法不断出现，其应用也日益广泛，从而使仪器分析在分析化学中所占比重不断增大，并成为现代分析化学的重要支柱。

1.2 仪器分析的分类

仪器分析现已发展为一门多学科汇集的综合性应用科学，分类的方法很多，若根据分析的基本原理分类，主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法。

(1) 光学分析法

光学分析是建立在物质与电磁辐射互相作用基础上的一类分析方法，包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法和荧光光谱法。

(2) 电化学分析法

电化学分析是建立在溶液电化学基础上的一类分析方法，包括电位分析法、电解和库仑分析法、伏安法以及电导分析法等。

(3) 色谱分析法

色谱分析是利用混合物中各组分在互不相溶的两相(固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲合作用的差异而建立的分离、测定方法。包括:气相色谱、高效液相色谱、超临界流体色谱、高效毛细管电泳等。

质谱法是将待测物质置于离子源中被电离而形成带电离子,让离子加速并通过磁场后,离子将按质荷比(m/z)大小而被分离,形成质谱图。依据质谱线的位置和质谱线的相对强度建立的分析方法称为质谱法。质谱法可以单独使用,也可以和其他分析技术联合使用,如常常和气相色谱法或液相色谱法联用。质谱法从原理上和以上三类分析方法各不同,但在应用上一般和紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱一起组成波谱分析,所以仪器分析分类把它放在了光学分析中。

表 1-1 列出了仪器分析的类型、测量参数(或有关性质)以及相应的仪器分析方法。

表 1-1 仪器分析分类

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
光学分析法	辐射的吸收	原子吸收分光光度法、紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、核磁共振波谱法、荧光光谱法
	辐射的发射	原子发射光谱法、火焰光度法等
	辐射的散射	比浊法、拉曼光谱法、散射浊度法
	辐射的折射	折射法、干涉法
	辐射的衍射	X-射线衍射法、电子衍射法
	辐射的转动	偏振法、旋光色散法、圆二向色性法
电化学分析法	质荷比	质谱法
	电导	电导分析法
	电位	电位分析法、计时电位法、电位滴定法
	电流	极谱法、溶出伏安法、电流滴定法
	电量	库仑法(恒电位、恒电流)
色谱分析法	两相间分配	气相色谱法、液相色谱法、超临界流体色谱法
	电场中的迁移速率	高效毛细管电泳

1.3 仪器分析发展趋势

仪器分析正进入在新领域中广泛应用的时期。它不但在工业、农业、轻工业等领域的应用越来越广泛,而且现代生命科学、环境科学等飞速发展的学科也越来越离不开仪器分析。仪器分析不但为它们提供了物质的组成,而且还提供了精细结构与功能之间的关系,探索了现象的本质。如在遗传研究中,只有用仪器分析确定了 DNA 双螺旋结构后,才能对其本质有更透彻的了解。仪器分析正越来越受到重视,并向微观状态分析、痕量无损分析、活体动态分析、微区分子水平分析、远程遥测分析、综合技术联用分析、自动化高速分析的方向发展。

生命科学研究的进展,需要对多肽、核酸等大分子进行分析,对微量的生物活性物质如单个细胞内神经传递物质的分析,对生物活体进行分析等。而质谱在扩展质量范围、提高灵敏度、软电离技术方面的发展,更加适用于生物分子及热不稳定化合物的测定。电化学微型电极的出现产生了电化学探针,可用来检测细胞内的物质,如动物神经传递物质的扩散过程,进行活体分析。高效液相色谱和毛细管电泳的发展,为多肽、蛋白质、核酸等生物大分子的分离制备、提纯提供了可能。

红外遥感技术在大气污染、烟尘排放的测定方面有独到之处。

仪器联用技术的发展已成为当今仪器分析的重要发展方向。多种现代分析技术的联用、优化组合,使各种仪器的优点得到充分发挥,缺点得到克服,展现了仪器分析在各自领域的巨大生命力。目前,已经实现了电感耦合高频等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)、傅里叶变换-红外光谱(FT-IR)、等离子体-质谱(ICP-MS)、气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)、高效毛细管电泳-质谱(HPCE-MS)、气相色谱-傅里叶变换红外光谱-质谱(GC-FTIR-MS)、流动注射-高效毛细管电泳-化学发光(FI-HPCE-CL)等联用技术。尤其是现代计算机智能化技术与上述体系的有机融合,实现了人机对话,使仪器分析联用技术得到飞速发展,开拓了一个又一个研究的新领域,解决了一个又一个技术上的难题,带来了一个又一个令人振奋的惊喜。

随着科学技术的发展,各学科的相互渗透,仪器分析中新方法、新技术将会不断出现,它必将为人类认识自然、利用自然,更好地与自然和睦相处作出更大贡献。

参 考 文 献

- 1 方惠群,于俊生,史坚. 仪器分析. 北京:科学出版社,2002
- 2 朱明华. 仪器分析(第三版). 北京:高等教育出版社,2002
- 3 何金兰,杨克让,李小戈. 仪器分析原理. 北京:科学出版社,2001
- 4 高向阳. 新编仪器分析. 北京:科学出版社,2004
- 5 吴某成. 仪器分析. 北京:科学出版社,2003

一、光学分析法 (波谱分析)